



TITLE:

# 金属塩存在下のビニル重合反応の研究( Abstract\_要旨 )

AUTHOR(S):

田附, 重夫

---

CITATION:

田附, 重夫. 金属塩存在下のビニル重合反応の研究. 京都大学, 1966, 工学博士

ISSUE DATE:

1966-03-23

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/211830>

RIGHT:

氏 名	田 附 重 夫
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	論 工 博 第 96 号
学位授与の日付	昭 和 41 年 3 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 2 項 該 当
学 位 論 文 題 目	金 属 塩 存 在 下 の ビ ニ ル 重 合 反 応 の 研 究

論文調査委員 (主 査) 教 授 岡 村 誠 三 教 授 桜 田 一 郎 教 授 古 川 淳 二

### 論 文 内 容 の 要 旨

この論文は、ビニル重合反応の開始、生長および停止の3つの段階におよぼす金属塩の影響を配位化合物の反応という立場からまとめたもので、5篇12章よりなっている。

第1篇は序論であって、色々の反応系に金属塩を共存せしめるとき特異な影響や触媒作用が観察される例は数多く見出されてはいるが、その作用機構は複雑多岐にわたり未開拓の分野が多いことを説明し本研究の目的を述べている。一般に金属塩の作用を大別すると次のようになる。

- 1) 金属塩添加によりイオン強度が変化し塩析効果を生じたり加塩効果が現われる。
- 2) 反応試薬または活性種と錯体を作って触媒作用が現われる。
- 3) 金属塩としての酸化還元反応を行う。

またラジカル重合反応の諸過程を考えてみると次のように大別できる。

(A) ラジカルの生成, (B) ラジカルの生長, (C) ラジカルの消滅

そこで金属塩存在下の重合反応を考えるとA, B, Cの各過程と1, 2, 3の各効果を組合わせて取扱う事が可能となる。

第2篇では主としてC-3の組合せについて、ラジカルと金属塩の酸化還元反応によってラジカルの消滅する過程が研究された。ここでは有機溶媒を使用する場合に入ってくる複雑さをさけるために、アクリルアミドの水溶液放射線重合をとりあげ生長ラジカルと金属イオンとの反応を検討した。この研究で水溶液放射線分解において水中に水和電子が実際に生成する事実を初めて実験的に確証した。

第3篇は主としてB-2の組合せについて、有機溶媒中でのラジカル重合が金属塩によって加速される現象をビニルピリジンの重合について検討したものである。ピリジンの金属錯体は性質・構造ともによく知られているものでそのビニル誘導体の金属錯体は比較的取扱い易く安定性も大きいので、錯体モノマーの重合として考えてゆく事が出来る。

ここでは酸化還元反応に不活性なIIb族の金属の塩を使用しその重合性や共重合性が配位結合によって

大きく変化する事を認めた。

第4篇では主としてA-3の組合せについて、金属塩とモノマーとの直接の酸化還元反応で重合が開始されるという新しい重合触媒系の研究が取扱われている。酸化性の金属塩例えば第2銅塩をビニルピリジンに配位せしめるとモノマーから銅塩に電子移動がおこり容易にラジカル重合がおこる事が認められた。この場合にはモノマーから電子1個が放出されているのでカチオン・ラジカルが生成しているものと考えられる。ビニルピリジンよりもカチオン重合し易く、かつ金属塩との相互作用もあるN-ビニルカルバゾールを使用すると第2銅塩によってこんどはカチオン重合がおこっていることが認められた。従ってこの場合の酸化性金属塩はラジカルとカチオンの両性の開始剤と考えることが出来る。さらに環状のモノマーとしてトリオキサソを用い各種金属塩との相互作用を吟味した所いままでも重合触媒とは考えられていなかった色々の金属塩が容易に重合を開始し得る事が認められた。

第5篇はキレート形成能のある新しいモノマーとしてN-アクリロイルベンズヒドラジッドの重合とその金属塩添加効果を取扱ったものである。まずこのモノマーは文献に合成例も重合例もないので合成とラジカル重合について簡単に調べた後、共重合、アニオン重合さらに放射線固相重合の研究も行われた。この新モノマーはアクリルアミドと同様に第2鉄塩や第2銅塩で禁止効果をうけ、亜鉛塩によっても重合加速効果を受けない事を認めた。

## 論文審査の結果の要旨

反応系に金属塩が共存する時の触媒作用や禁止効果については作用機構が複雑であるために不明の点がきわめて多い。著者は対象とする化学反応をビニル重合に限り金属塩添加の効果を系統的に研究し幾多の興味ある結果を得ている。

まず金属塩の酸化還元反応によって重合反応でラジカルが消滅し減速ないし禁止される場合としてアクリルアミド水溶液の放射線重合を採り上げ減速効果を定量的に説明し得た。また生成する水和電子の実在を実験的に初めて確証することができた。

つぎにモノマーと金属塩とが選択的に錯体を生成してビニル・ラジカル重合の触媒作用があらわれる場合としてビニルピリジンと酸化性金属の塩例えば第2銅塩の組合せを採り上げ電子移動型開始剤としての作用機構を明らかにした。カチオン重合しやすいN-ビニルカルバゾールを用いるとカチオン機構で重合するからこの触媒は両性開始剤と考えられる。

さらにキレート形成能のある新しいモノマーとしてアクリロイルベンズヒドラジッドを合成してその重合が研究された。アクリルアミドの場合と同様に第2鉄塩や第2銅塩で禁止効果をうける事が明らかになった。なおポリアクリロイルベンズヒドラジッドは錯体生成を利用する新しいイオン交換樹脂として興味ある性質をもっている事を認めた。

これを要するに本研究は、従来複雑多岐にわたっているために未開拓の分野であった金属塩添加効果を採り上げ、ビニル重合を反応例としてとり上げ減速ならびに加速効果を定量的に取扱ったもので、学術上、工業上寄与するところが少くない。

よって本論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。